



優先日	第一回の出願日	第一回の出願番号	出願番号
1973年1月5日	第4回	8102号	
19 年 月 日	第	名	
19 年 月 日	第	名	

(1)
(V 2,000) 特許願 (特許法第38条ただし書)
特許庁長官殿 昭和49年1月1日
1. 発明の名称
コーディエライト系多結晶質セラミック

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 16

3. 発明者

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州コーニング、
イースト フィフス ストリート 19
氏名 アーウィン、モリス、ラツチマン (ほか1名)

4. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州コーニング
(番地なし)
名称 コーニング、グラス、ワーカーズ

(代表者) クラレンス、アール、パッティ、ジュニア

国籍 アメリカ合衆国

5. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング331 方式
電話 (211) 3651 (代表) 49112
氏名 (6669) 井四士 浅村 49 126474

明細書

1. 発明の名称

コーディエライト系多結晶質セラミック

2. 特許請求の範囲

(1) 主結晶相としてコーディエライトからなる少くとも一方の熱膨脹係数が低い多結晶質焼結セラミックにおいて、そのコーディエライト結晶子の実質的数のものがあらかじめ定められた方向にこれらの低熱膨脹軸をそろえて配向していることを特徴とする、多結晶質焼結セラミック。

(2) 低熱膨脹係数が $2.5 - 1.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $1.1.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ より小さい、前記(1)項に記載のセラミック。

(3) $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{RO}-\text{SiO}_2$ 組成 (ここで RO が MgO の時、組成は分析による酸化物重量%に基き、4.1 ~ 5.6.6 SiO_2 、3.0 ~ 5.0 Al_2O_3 、9 ~ 2.0 MgO からなり、RO が $\text{MgO} + \text{第二酸化物}$ である時、組成は 4.6.6 ~ 5.5 SiO_2 、3.3 ~ 4.1 Al_2O_3 、1.1.5 ~ 1.6.5 RO (ここで RO は NiO 、 CaO 、 FeO 、 MnO 、又は TiO_2 で、RO の合計は 2.5 上

⑯ 日本国特許庁
公開特許公報

⑪特開昭 50-75611

⑬公開日 昭50.(1975) 6.20

⑭特願昭 49-126474

⑮出願日 昭49.(1974) // /

審査請求 未請求 (全16頁)

厅内整理番号

6439 41
6439 41

⑯日本分類

20(3)C14 C04B 35/14
20(3)C133

⑮Int.CI:

C04B 35/14

49.11.2

特許

16

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

年

月

日

で定義される I 比が 0.43 - 0.55 である前記(1)又は(2)項に記載のセラミック。

(4) 板状粘土及び/又は処理中板状に層分離できる積層粘土を含むパッチから作られていることを特徴とする前記第(1)、(2)又は(3)項に記載のセラミック。

(5) 前記組成を生ずるセラミックパッチで、板状粘土及び/又は層分離可能な積層粘土を含むパッチと、原料にプラスチック成形性と生の強度を与える最終的に積層粘土の実質的量を層分離するのに有効な量の属性及び押出し助剤とをよく混合し、

その原料を生の物体にアニソスタティックに成形して板状粘土に一貫した平面的配向を賦与し、生の物体を乾燥し、そして

生の物体をコーディエライト相の形成を本質的に完成させるのに充分な温度及び時間で焼成することを特徴とする、前記各項のいずれかに記載のセラミックの製造法。

(6) 粘土が板状粘土で、他のセラミック材料が滑石、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカを單

孔を形成する肉薄のマトリックスを有する一体的蜂巢状に形成されており、コーディエライト結晶子の配向がその薄い壁を横切る方向以外の薄壁の面のいずれの方向に対しても低熱膨張係数を賦与していることを特徴とする、前記第(3)項に記載のセラミック。

(7) 9 - 20 % MgO、30 - 50 % Al₂O₃ 及び 41 - 56.5 % SiO₂ の組成を有し、少くとも一つの方向で

$$\frac{I_{(110)}}{I_{(110)} + I_{(002)}}$$

で定義される I 比が 0.61 である前記第(3)項に記載のセラミック。

(8) 11.5 - 16.5 % MgO、33 - 41 % Al₂O₃ 及び 46.6 - 53 % SiO₂ の組成を有し、少くとも一つの方向で、

$$\frac{I_{(110)}}{I_{(110)} + I_{(002)}}$$

3

純又は混合したものからなる前記第(4)項に記載の方法。

(9) 粘土が層分離カオリンである前記第13項に記載の方法。

(10) アニソスタティック成形法が押出しである前記第(4)項に記載の方法。

(11) 焼成温度が 1340 °C ~ 1450 °C である、前記第(4)又は(9)~(10)のいずれかに記載の方法。

5 発明の詳細な説明

コーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) は広い温度範囲に亘つて非常に低い熱膨張係数を示すことが知られている。従つて実質的量のこの相は、セラミック物体に、急速で激しい温度変化を与えた時の熱衝撃に対し優れた抵抗性を賦与する。文献に報告されているコーディエライトの欠点は化学量論的に近いコーディエライトのパッチ組成物を比較的狭い範囲の焼成にかけなければならぬ事である。この欠点に対する報告された対策は種々の材料例えばアルミナ及びジルコニア化合物をその範囲を広げるために添加する方法であつた。

残念ながら本発明者が見出した限りでは、之等の不純物の添加はコーディエライトの低熱膨張係数に対して悪影響をもつてゐる。同様に、本発明者は、パッチ原料に含まれる不純物、特にカルシア及びアルカリ、ソーダ及びカリが熱膨張性に同様に成る恐らく一層有害であることを見出した。高純度原料を用いることによりこれらの物質をなくすこととは、一層低い温度の液体形成が行われなくなるため焼成温度を上昇させることになる。

不純原料の使用及びコーディエライトパッチへわざと他の不純物を添加することは、焼成物体の全熱膨張特性に対するアニソトロピックなコーディエライト結晶の効果を阻害する更に別の制約をもつてゐた。従来のセラミック物体の研究では、あらゆる不純物相、固溶体の付加的膨張及びコーディエライト結晶子の無作為的配向によりかくされたり、25 ~ 450 °C の温度範囲でのコーディエライトの結晶軸に沿つたある大きさの収縮があつた。本発明者は、(1)不純物の量を減少させ、そして(2)焼成物体中のコーディエライト結晶を配向さ

することにより、その物体中の熱膨張の異方性が顕著になることを見出した。更に本発明者は、それらがコーディエライト結晶を再現性よく配向させ、異方性的挙動を生じさせることができることを見た。特に本発明者は、幾何学的形態のため、焼成物体に高膨張性の方向をもつ欠点を与えることなく、低熱膨張性の方向をもつ利点を与えた製品を作つた。

従来技術に関し、プラスチックパッケージ中の粘土粒子を配向させる分野で成る研究がなされてきた。

W. O. Williamson は、' Sequence and Effects of Microstructure in Clay Ceramics ' [Proc. Brit. Ceram. Soc., No. 20, 117-32,

(1972)] という彼の論文の中で、生のセラミック物体中の粘土状粒子 (platelet) の配向についての発見を述べ、そのような先駆的パッケージ材料から作つた焼成物体の固有の性質について光を当てている。しかし彼の報告の中には、本発明で見出されたこれ迄予想もされなかつた結果、即ちコーディエライト結晶が、粘土先駆物質を正確

な性癖に配向させることにより焼成物体中再現性よく配向できるという事は記されていない。亦 Williamson の研究は、異方性結晶を配向させ、そして一結晶方向に示される好ましい性質を利用し、同時にそれと直角の方向の対照的に好ましくない効果を脱皮させることにより得ることができます有利な結果については気付いていない。

Gugel 及び Vogel [Ber. Dtsch. Keram. Ges. 41 : 5, PP. 193 - 205 (1964)] は結晶コーディエライトの異方性及び低温での軸に沿つた負の膨張を認めている。彼等の研究は、この異方性を有利に利用し、焼成コーディエライト物体に指定した異方性を現性よく生じさせる方法は記載も示唆もしていない。

本発明は、粘土の性癖が、焼成多結晶物体に得られるコーディエライト結晶子の配向を決定するという発見に基いている。本発明は更に、41 - 56.5 % SiO_2 、30 - 50 % Al_2O_3 、及び 9 - 20 % MgO の組成範囲内の焼成セラミック中のコーディエライト結晶子を配向させ、結晶の配向し

た。軸に平行な非常に近い膨張性を与えることからなる。希望する方向に。軸が無作為的に配向している場合よりも実質的に高度な配向が、焼成前の成形物体中の粘土板状粒子を一貫した平面的配向に配向させることにより達成される。然る後生の物品を、固有の好ましい配向をもつコーディエライト結晶を生成させるよう仕方で熱的に処理する。通常の焼成温度は 1340 - 1450 °C である。本発明の特に有用な形は、平らな或は薄い形をしたセラミック物品或は肉薄の峰巣状物体又はウエーブで、 α 軸の配向がそのようなセラミック体或はウエーブの平面内又はその方向にあるようなものである。

本発明者は、多結晶質の一体的コーディエライト峰巣状生成物で、その峰巣状物のウエーブ面に α 軸を充分配向させ 25 - 1000 °C に亘つて $5.5 \times 10^{-7} \text{ in/in/}^{\circ}\text{C}$ 以下の低い熱膨張係数を与える、且つ酸化物を基にして 4.1 - 56.5 % SiO_2 、30 - 50 % Al_2O_3 及び 9 - 20 % MgO の組成範囲をもつ、配向コーディエライト結晶の微細構造

を特徴とする峰巣状物品を作つた。この生成物は、これまで見られなかつた低熱膨張性のため、温度の急激な変化に曝された時の熱衝撃に対する抵抗性に優れている。コーディエライト結晶子の α 軸の寄与により、一体的物体の低膨張方向に直角な方向に高膨張を生ずるが、その物品の幾何学的形態により、一体的物体中に伸びている内部空間を加味した非常に薄いウエーブの最も小さな寸法の横方向に高膨張方向を与えることにより全ての問題を回避することができる。

46.6 - 53 % SiO_2 、33 - 41 % Al_2O_3 、11.5 - 16.3 % MgO 酸化物範囲が本発明には好ましい。なぜなら触媒支持マトリックスの商業的開発に適した組成図表中の低膨張域を、それが示すからである。

48 - 51.6 % SiO_2 、34.2 - 39.5 % Al_2O_3 及び 12.5 - 15.5 % MgO の狭い酸化物範囲が更に好ましい。なぜならその範囲は、焼成物体中の熱膨張係数を 25 - 1000 °C に亘つて $10 \times 10^{-7} \text{ in/in/}^{\circ}\text{C}$ より小さい区域を定めるからで

ある。

本発明は更に、本発明の低膨張マグネシアコーディエライト中のマグネシアの代りに、種々の酸化物を置換することを含んでいる。特に 25% の MgO を等モル数 (formula weight) の NiO (酸化物、硫酸塩、炭酸塩等々の形で) によつて置き換えることができる。同様に、15% の MgO を CaO で、40% の MgO を FeO で、98% の MgO を MnO で、又は 15% の MgO を TiO_2 で置き換えることができる。

従つて本発明の目的は、大きな耐熱応力性をもつセラミック基体を与えることである。

他の目的は、コーディエライト物体の熱膨張係数を、コーディエライト結晶を、低膨張の結晶軸を希望する方向に無作為的配向よりは高度に配向させるように配向させることにより、その形態の少くとも一方向を横切る方向で減少させることができる方法を与えることである。

更に他の目的は、本発明の配向方法をセラミック基材に適用し、特に触媒支持体としての用途に

於て、大きな耐熱衝撃性を有する蜂巣状構造をもつ異方性コーディエライト一体的物体を与えることである。

更に他の目的は、不純物による熱膨張をできるだけ小さくするよう充分な純度のコーディエライトセラミック物体を作ることである。

配 向

焼成セラミック物体の耐熱応力性は、温度変化にかけた時のその物体の熱膨張に関係している。この関係を例示するデーターは、第 6 図及び実施例 5 に含まれている。熱膨張係数 (CTE) は、種々の物体の相対的耐熱応力性を比較するのに便利なパラメーターである。 $MgO-Al_2O_3-BiO_3$ 系ではコーディエライトを含む組成に対する非常に低い膨張を報告した多くの研究がなされている。しかし本発明者は、極めて低い熱膨張係数 (25 - 1000°C に亘つて 11.0×10^{-7} in/in/°C) を有する組成範囲を見出したのみならず、コーディエライト結晶相を有する焼成物体を、25 - 1000°C に亘つて 5.5×10^{-7} in/in/°C の低さ

11

迄少くとも一つの測定方向で CTE を減少させた異方性的熱膨張性を示すようになることができる方法を見出した。之はコーディエライト結晶子の低膨張方向 (c 軸に沿つた) を特定の方向に配向させる方法により達成される。低膨張性 c 軸の寄与が少くとも配向した方向で認め得る程大きくなり、CTE がそれによつてそれとの方向で減少するに充分な結晶を配向させる。逆に言えば、c 軸に直角な方向の CTE は、c 軸 (高膨張) の配向の寄与が増大するにつれて増大する。

従つて本発明の価値は、物体の一つ以上の方向で非常に低い膨張性が望まれ、之等の低膨張性の方向に直角な方向の高膨張性はその物体には害にならないような場合に特に大きくなる。そのような場合としては、第 1 図に立体的に示した蜂巣状構造物で、その一端から他端へ伸びる薄肉の孔のマトリックスを有する構造物の場合がある。一体的マトリックスのリボン又はウエーブの材料中、コーディエライト結晶は、c 軸がウエーブ又はリボンの平面のどこかにあり、高膨張性 c 軸がウエーブに

12

対し横切る方向で一般に集中して見られるように配向されているのが理想的である。之は、ウエーブの平面に直角な膨張が、ウエーブの平面の膨張より大きくなる事を意味する。コーディエライト結晶子の c 軸は必ずしもウエーブ又はリボンの押出方向に平行に又はその材料の平面中に直接に横たわっている必要はない。但し物体の CTE に対するこれらの寄与の強はウエーブを横切る方向よりもその平面内の方針にあるものとする。本発明者は、平均してコーディエライトの結晶子の c 軸がウエーブの平面と 35° より少さい角をなしている場合がそのような場合であると考えている。

どの方向に対しても (特にウエーブ面に対し) c 軸の膨張に対する「寄与」という言葉は、c 軸膨張と、その c 軸と特定の方向とのなす角の向きをもつ余弦 (cosine) との積によつて定義された、その方向の c 軸膨張成分の事を指すものとする。理想的条件としては、c 軸はウエーブ面と 0° の角をなし、c 軸膨張の全てがウエーブの面に平行で、ウエーブ面に直角なものは一つもないことである。こ

の理想的状態は第2図に示されており、この場合ウエーブ面に直角な膨張の全てが、 α 軸膨張に起因し、一方ウエーブ面のどの方向の膨張も α 軸膨張と α 軸膨張との平均値（記号 $\bar{\alpha}$ ）である。

本発明では、粘土板粒子自身がウエーブ面にほとんど平行に配向しており、その平面と角度をもつものは極めてわずかである。之の事は、焼結で生じたコーディエライト結晶子の α 軸がウエーブ面からわずかな角度変化しかもたずして集中しており、従つて前のパラグラフで述べた如きのはば理想的状態をとつていることを意味している。

第2図は、焼成物体中のコーディエライト結晶が、好ましい状態に理想的に配向した場合の結晶軸の方向を示している。押出し方向の膨張は、 α 軸と β 軸の寄与により同様に調節され、ウエーブを横切る方向の膨張は α 軸によつて御制される事が分るであろう。之等は、 α 軸 CTE と β 軸 CTE との理論的平均値 ($\text{CTE}_{(\bar{\alpha})}$) 及び理論的 α 軸 CTE ($\text{CTE}_{(\alpha)}$) によつて夫々表わされる。亦、一体的マトリックスの幾何学的形態は、縦方向の膨張

も好ましく配向した結晶子の低膨張 α 軸と高膨張 β 軸によつて一緒に調節されるよう設計されている事も認められるであろう。縦方向の膨張は、ウエーブの平面の低膨張により大きく影響され、他のウエーブとの交点における薄いウエーブの高膨張性にはほんのわずかしか影響されない。

斜方晶系コーディエライト（又はインディアライト *indialite* として知られている六方晶系コーディエライト）の好ましい配向を検出するため、試料から一つの方向に切つた薄片について粉末X線法を用い、問題のX線反射ピークの相対的強度、同じ試料からの他の方向に切つた薄片から得た強度及び同じ材料の無作為的方向の試料から得た強度と比較した。（最後の試料は、例えば好ましい配向の可能性を最少にするように適切に詰めた粉末試料で、そのような方法はセラミック製造における一層一般的粉末圧縮或は固化法を含んでいる）。もしコーディエライト（インディアライト）結晶子の α 軸（低膨張方向）が特定の方向に主として配列している（無作為的に對する非無作為的）

ならば、その特定の方向に直角に切つた薄片から測定した (001) 反射は、結晶子が無作為的配列の物体から切つた同様な薄片について測定されたものよりも一層強度は大きいはずである。同時に高膨張方向に直角で α 軸に平行な結晶学的平からの回折である (hko) 反射は、無作為物体に見られるものよりも弱いであろう。逆に、この物体の他の方向に切つた薄片は、無作為の場合より弱い (001) 反射強度及び大きな (hko) 反射をもつと共に逆の効果を示すであろう。之等の後者の薄片に直角な膨張は、無作為的配向結晶子の物体に見られるものよりも大きいであろう。もし I をパックグランド像に対する反射像のピーク強度とし、次の比を定めると；

$$\frac{I^1(hko)}{I^1(hko) + I^1(001)}$$

与えられた薄片試料に対し、この商の値は、同じ薄片に直角な観測された熱膨張係数と確實に關係をもつている。

式に対して選ばれたピークは、次のようにになるべきである。

- (1) パックグランドの変化による無作為的誤差を減少させるに充分な強度をもつ、
- (2) 少量の不純物相に起因するピークによる妨害が明らかにない、
- (3) 無作為的物体について同じ程度の大きさの $I^1(hko)$ と $I^1(001)$ の合計を与える、
- (4) ほほ同じ 2θ 域（同じ α -間隔）に位置する一つの (hko) と一つの (001) の対のピークから理想的には構成され、その結果吸収、分極及び直接ビーム遮断因子（direct beam interception factor）は均一である。

コーディエライトでは 4.68° と 4.9° の α -間隔を表わす対のピークを用いるのが好ましい。前者の反射は、コーディエライトとインディアライトとの両方の (002) の反射であり、後者の反射は、インディアライト (110) 反射又はコーディエライトの (310) と (020) の等価二重項 (equivalent doublet) である。 $(17.1^\circ \pm$

・セルエッジ (cell edge) を選ぶ)。我々はこの後者のピークをその六方晶系指数 (110) と呼ぶ。なぜなら之は、用いられる工法の幾何学的因素及び通常生成するコーディエライトの单斜晶系性が低いことにより、通常解析できないからである。

このようにして得られた比；

$$\frac{I(110)}{I(110) + I(002)}$$

(今後 I - 比又は強度比と呼ぶ) は、その I - 比が測定される薄片に垂直の熱膨張係数 (CTE) の測定値と極めて高い相関関係を有することが判明している。(第 5 図参照)。無作為的物体又は粉末の I - 比の値 (ピークの高さを利用) は約 0.65 で、之は (110) ピークが (002) の強度の約 2 倍であることを意味する。無作為的物体ではインデアライトの α -軸 (コーディエライトの α 軸と β 軸に相当する) は、 α 軸よりも観察された CTE に対する I - 比のプロットは、直線によつて合理的に近似することができる。化学量論的又は化学量論

19

るであろう。従つて無作為的試料の I - 比の正常値は、工法装置と計量装置の与えられた設定条件 (スリット系、工法取出し角、工法管電力、試料の大きさ及び位置等々) に対し、多数の無作為的充填粉末から決定された値の平均値を取ることにより決定されなければならない。然る後、同じ設定条件で、その確立された標準から除かれた 0.04 単位より大きな I - 比の値が、結晶配向から生じたものとして考えることができる。一例として 0.65 の標準をもつ一つの実験では、無作為的配向物体は 0.65 ± 0.04 ~ 即ち $0.61 \sim 0.69$ の I - 比をもつものと考えられるであろう。我々の工法装置でこの範囲以下の強度比を示す物体は、 α 軸の無作為配向より高度の配向を示している。配向度は 0.65 と観察された I - 比との差に直接関係している。特に本発明で用いられた物体では $5.5 \sim 6.0 \times 10^{-7} \text{ in/in}/^{\circ}\text{C}$ の CTE 値 ($25 \sim 1000^{\circ}\text{C}$) を伴つた 0.43 の I - 比値が観察されている。本発明の蜂巣状マトリックスでは、ウエーブの平面の α 軸の無作為的配向より大きなこの

特開 昭50- 75611(6)
に近いコーディエライトに対しては、種々の異つたパッチ成分から形成された同様な純度のコーディエライトに対して、そのような直線が成立する。更に、異つた勾配の同様な直線が、かなりの量の余計な相を有する組成に対して成立つ。

無作為的粉末及びアイソスタティックに圧搾した (無作為的) 物体は、0.61 ~ 0.68 の I - 比、更に一般的にはわずかか 0.63 ~ 0.67 の範囲の値を生ずることが見出されている。0.61 より低い値は、薄片に直角な方向の低膨張性をもたらす性質の好ましい配向を示す程度示し (即ちここでいう無作為配向より大きな値)、値が低くなる程好ましい配向度が高くなり、その方向の膨張性が低くなる。逆に言えば、0.68 より高い I - 比の値は、薄片に直角な方向の膨張性が一層大きいことを示している (無作為物体より)。

無作為物体 (又は粉末) に対する値は、一つの工法回折設定条件と別の設定条件との間でいくらか異なり、コーディエライト中の斜方晶系性の程度の差により異なるかも知れないことは認められ

20

値は、低い全膨張を生ずる。従つて、この記載で用いられている如き、特定の方向の「無作為的配向より大きい」という言葉は、その特定の方向に直角に切つた薄片から反射の I - 比が、 α 軸又は β 軸の強度として無作為の場合より大きな値をその選ばれた特定の方向がもつか否かに従つて、0.61 より小さいか又は 0.69 より大きくなることを定量的に意味するものとして選ばれたものである。無作為配向は、0.61 ~ 0.69 の I - 比に導き、一方 α 軸の無作為配向より高度の配向は、0.61 より小さな I - 比をもたらすであろう。

コーディエライト結晶を好ましい方向に配向する (一体的マトリックスのウエーブ面又は平板又は薄い物体のセラミックの平面内に α 軸を配向する) 本発明の方法は、(1) 板状材料を含むパッチ原料を選択し、(2) それらの原料をプラスチック成形可能なパッチへ混合し、(3) プラスチック成形可能なパッチをアイソスタティックに成形して得られた生の物体中の板状材料に一貫した平面状配向を賦与し、そして(4) 烙成してコーディエライト相

の正確を発生を行わせる諸工程からなる。

パッチ材料の選定

パッチを構成する原料の量の選定は、勿論希望する焼成組成に依存する。この目的のため、本発明者は高純度粘土、滑石、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム及びマグネシア生成薬品を用いた。特に、分析値で 4.6.6 - 5.3.0 % Al_2O_3 、3.3.0 - 4.1.0 % Al_2O_3 、及び 1.1.5 - 1.6.5 % MgO から本質的になるコーディエライトを生成させるような割合の粘土、滑石、シリカ、水酸化アルミニウム及びアルミナを用いた。特に酸化物を基にして 1.2.5 - 1.5.5 % MgO 、3.4.2 - 3.9.5 % Al_2O_3 及び 4.8.0 - 5.1.6 % SiO_2 内の組成をもつものは、 $10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ より小さな膨張を示した。

成形工程中先述材料を配向させることにより、結晶を特定の方向に配向させることができる。之は、配向過程に適応する原料を選択することによつてのみ達成することができる。特に辺の大きさが皆同等な大きな粒子よりも平らな板状粒子の形

23

横層の高さが径より実質的に大きくなつた棒状群を形成している。之等のカオリン積層体を、次に機械的処理によつてひき剥がし(層分離)、個々の板状粒子をばらばらにする。そうすると各板状粒子は、恐らくその厚さの 10 倍の径(又は長さと巾)を有する。

従つて本発明では、板状粒子という言葉は、長さと巾が夫々厚さの少くとも 4 倍は大きい粒子形態を指すであろう。平ら及び平面状という言葉もここでは板状粒子の形態を更に記述するのに時々用いる。

本発明は、粘土の晶癖が得られるコーディエライト物体のコーディエライト結晶子の配向を決定するという発見に基いている。もしパッチ材料がカオリン-滑石-アルミナである場合には、コーディエライトの c 軸は最初のカオリナイトの a^* 軸に直角な方向に形成される傾向をもつ。未処理カオリナイト粒子の晶癖は、積層体(c^* に平行に長い)から板状粒子(c^* に直角方向に長い)に変るので、焼成で形成されるコーディ

特開 昭50- 75611(7)
した原料が最も有用である。用いられる非板状材料は、板状材料に課せられる一貫した平面状配向を乱さないように充分細かくあるべきである。許容できる板状物質は、層分離 (delaminated) カオリンの如き器が剝離された粘土及び種々の滑石の間に見出される。滑石板状粒子は、特性的に粘土板状粒子(0.1 - 1.0 ミクロン)より大きく(1.0 - 2.0 ミクロン)、圧搾又は押出しリボン又はウエーブの平面内で容易にそれ自身配列するよう見える。

ここで用いられる用語「板状粒子(platelet)」とは、特別の材料の粒子の幾何学的形態を記述するのに用いられている。この用語は、二つの長い辺と一つの短い辺とをもつ粒子を指す。即ち板状粒子の長さと巾は、厚さよりはるかに大きい。長さと巾は等しい必要はないが、それらは厚さよりはるかに大きくなければならない。例えば比較として、鉱物カオリナイトは、一山の薄切パンのように、一つの板状粒子^{を他の板状粒子}上に積み重ねていつた板状粒子の積層体として産する。板状粒子の積層体は

24

エライトの好ましい配向の量と方向とが、之等二つの晶癖をもつカオリンの相対的量に非常に依存する。カオリナイト粒子の長い辺は、押し出されたウエーブ又はリボンの平面に平行になり易い。この平面に横たわるカオリナイトの積層体では、得られるコーディエライトは、コーディエライト結晶子の c 軸が非常に壁々ウエーブ又はリボンの平面に直角になつている(無作為的配向の場合に予想されるよりも多く)のが見出されるような好ましい配向を有するであろう。之により、リボン面に直角方向の熱膨張がリボン面に平行なそれより低くなる。リボン面の膨張は、無作為的に配向したコーディエライト結晶子をもつ物体に見られる膨張よりも一層大きい。

もしカオリナイトが板状粒子の形をしているならば、それらはウエーブ又はリボンの平面に平行になり易く、ウエーブ又はリボン面にコーディエライト c 軸の優先的な配向に導く。この場合、ウエーブを横切る方向の熱膨張は、ウエーブ面のどの方向の膨張よりも大きい。第 1 図に示した如きマトリッ

クスでは、この事は皺及び縦方向の膨張は低いがウエーブを横切る方向の膨張は大きいことを意味する。

この事は、積層された晶癖の粘土がパッチ混合物に用いられないという事を意味するのではなく、もし粘土積層物が用いられるならば、処理（混合予備形成、成形）は、プラスチックパッチが最終的に焼成泥に成形される前に板状粒子に研ぐのに充分でなければならぬことを意味する。従つて本方法のこの工程のための要件は、板状晶癖の原料粘土材料を最初に選ぶか又は処理及び生の物品の成形中に板状粒子に破碎できるような粘土材料を選択することである。之は非板状粘土の選択が実験者が焼成物体の他の物理的性質を最適にできるようにするために指示されている場合には特に重要である。選択された積層粘土が処理中層分離又は破碎される限り、配向は、他の本発明の方法の工程が採用されるならば依然として達成される。

粘土と滑石の両方共、板状晶癖をもつべきであ

27

うな非粘土アルミニノシリケートの一例はシリカナイトである。

処 理

層分離粘土がパッチ組成に用いられなければならぬか又は、処理中に板状粒子に破碎される粘土が用いられなければならないという事については、既に上で述べて来た。この後者の場合、混合は粘土積層物の充分大きな割合のものが板状粒子へ破碎されるように制御されるべきである。更に混合工程は、熱処理中の反応を完全に行えるよう原料相の混合をよく行うのに充分であるべきである。

水及び押し出し助剤は、成形中に粘土板状粒子を配向させるのに必要なパッチ内のプラスチック流動性を確実に得るために、この段階で添加する充分な押し出し助剤（結合剤と可塑剤）を添加しプラスチック成形性と焼成前の生の強度を与える。本発明では、メチルセルロース及びシグリコールステアレートの如き材料が用いられてきており、成功を収めている。有利であることが見出されて

特開 昭50- 75611(8)
るが、アルミナは板状であつてもなくてもよい。好ましくは、アルミナの全ては、50ミクロンより小さい粒径をもち、アルミナの少くとも半分は更に5ミクロンより小さな粒径、好ましくは2ミクロンより小さい粒径をもつべきである。アルミナ（及び不純物）の粒径が小さくなる程、一層多くの之等非板状材料が許容できる。一般に、等辺的粒子（石英、か焼きアルミナとか焼きカオリン、か焼き滑石、コーディエライトグロッグの如きもの）は板状材料に配向阻害効果をもち、焼成物体の異方性を低下させる結果を与える。

適当な組成及び結晶構造の棒状又は針状の如き板状以外の非等辺的アルミニノシリケート先駆物質粒子も、得られるコーディエライトの好ましい配向に導くことができる。そのような好ましい配合は、板状粒子で得られるものよりも一層顕著になることさえある。この方法により、一つの非常に低い膨張方向（即ち $OTB = -11 \times 10^{-7} \sim +5 \times 10^{-7}$ 、 $25 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ）をもつコーディエライト物体を得ることが可能になる。その上

28

いる特定の例は、実施例に示してある。

水はプラスチック成形性を助けるが、特定の組成に有利なように調節してよい。本発明ではパッチ原料（粘土、滑石及びアルミナ）は、乾燥パッチに基き約27%と約32%の間の水を必要とする。原料或は粒径の変動に順応してそれを変動させることは必要であろう。

成 形

可塑性パッチは、従来のセラミック成形処理にかけることができる。要件は、粘土板状粒子がプラスチック流動により配向するように成形がアニソシティックであるという事である。生の物品中に粘土板状粒子の配向を生じさせ、薄いウエーブ及び薄いリボン状物質をそれらウエーブの平面中に粘土板状粒子を希望通り配向させて作るのに、押し出し法が理想的であることが見出されている。蜂巣状構造物の組み立に用いられるシート或はそのまま用いられる薄いシートのロール掛け及び圧拂の如き他の成形法も、同様に好ましい配向を生ずる。

アニソスタティックという用語は、成形される物体の表面上の全ての点に同じ力が加えられる普通の等方的(isostatic)成形法とは対照的にここでは用いられている。この等方的成形は、パッチの粘土及び滑石粒子を、混合及び予備成形中に賦与される同じ配向状態のままにする傾向をもつであろう。ここで用いられるアニソスタティック成形法は、成形される物体の全ての点に等しい力を与えるのではなく、従つて粘土及び滑石板状粒子は可塑性パッチ中スリップ及び回転を起し、平面的配向に到達するようになると助ける。例えば材料のリボンを圧縮又は押し出し中、配向は第3図に示す如く粘土粒子の理想的配向をもたらすであろう。これは粘土の c^* 軸の希望する配向をもたらすこととに注意すべきである。

本発明の方法は、薄いリボンとウエーブ材料の製造に限らず、この場合、リボンの平面中に低膨張方向を生じ、その平面を横切り且つ薄い厚みに平行な方向に高膨張方向を生ずるようコーディエライト結晶を配向することができる。

31

焼成

コーディエライト物体の焼成範囲は、1340～1450°Cで、処理時間はコーディエライト相への実質的に完全な反応を行わせるのに充分であるべきである。6～12時間の処理時間が本方法で用いられている。

他のアニソトロピック性

本発明は、ほとんど結晶子が配向した焼成コーディエライト物体の熱膨張性に関するものであるが、本発明者は同様にそのような焼成セラミックの他のアニソトロピック性についても充分気が付いている。種々の機械的、電気的及び熱的性質が、物体中に生じたアニソトロピーによつて影響を受け、従つて適当な環境中で利用することができる。

好ましい具体例の例

実施例に於て、酸化物に落き次の本質的化学的分析値を有する原料が用いられた。平均粒径はAPSと略称してある。

特に本発明は、セラミック蜂巣状物体に極めて有用である。開口孔をもつ肉薄蜂巣状物は、コーディエライトの配向が孔の軸に沿つて低膨張性を生じ、薄い壁を横切るが孔の軸に直角に全物体を横切らない方向に高膨張性を生ずるように成形される。それによつてコーディエライト結晶の高膨張方向の効果は、非常に薄い断面中に高い膨張を与えるが、孔中への焼の膨張を可能にする内部空間をもつことにより、蜂巣状物体の孔の軸に直角な外方向への膨張が最小にされる。本発明により有用な典型的蜂巣状構造物は、約5ミル～約50ミルの肉厚をもち、約900孔/ in^2 ～約50孔/ in^2 の孔密度を有する。薄い壁の厚さは、配向を得るのに特に限界づける必要はないが、薄い壁の方が一層完全で且つ一層一貫した平面的配向を可能にする。

他の形態を押し出し又は他の方法で成形することができるが、膨張のアニソトロピーは、成形中の粘土粒子に賦与される配向により調節されるであろう。

32

	<u>SiO₂</u>	<u>Al₂O₃</u>	<u>MgO</u>	<u>CaO</u>	<u>特開昭50-75611(10) K₂O+Na₂O</u>
ジョージア・カオリンハイドライトMP (APS - 9.7ミクロン)	45.3	38.38	0.04	0.05	0.31
Glemax - LL (APS - 1.9)	55.8	44.4	.23	.05	.54
Kaopaque { 10 - (APS - 10)	45.1	39.1	.05	.05	.30
Kaopaque { 30 - (APS - 30)	45.3	39.2	.06	.03	.32
	46.05	37.5	.32	.10	1.07
ハリス・マイニング・スペークス粘土 (APS - .6)	60.7	25.3	.10	.70	14.4
B-1000 ネフェリンサイエナイト (APS - 1)	61.1	0.93	32.2	0.15	0.03
マイヤー (Pfizer) MP 50 - 35 モンタナ滑石 (APS - 11)	61.1	0.93	32.2	0.15	0.03
マイヤー MP 96 - 28 モンタナ滑石 (APS - 20)	61.3	0.79	33.2	0.20	0.07
マイヤー MP 98 - 25 モンタナ滑石 (APS - 19)	61.3	0.79	33.2	0.20	0.07
マイヤー MP 99 - 54 セルクロロン (Dercron) (か焼滑石) (APS - 25)	63.9	0.98	34.0	0.12	0.02
ペン・グラス・サンド・コーポレーション・スペーシル (Supersil) 溶融シリカ (-200メッシュ)	99.7	.10	-	-	-
アルコア・ヒドral (Alcoa Hydral) 705 Al ₂ O ₃ (APS - .77)	.04	64.7	-	-	0.61
アルコア・ヒドral 710 Al ₂ O ₃ (APS - 1.4)	.04	65.4	-	-	0.45
アルコア A - 2 Al ₂ O ₃ (APS - 5.8)	0.02	99.2	-	-	0.45

(34)

実例に於ける OTE 测定についての実験誤差は $\pm 0.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であつた。

実施例 1

押し出し物体中の板状粘土の効果対積層粘土の効果を、粘土品種のみが異なる二つの組成 A 及び B を押し出すことによつて示す。A 及び B の両方を正常なセラミックパッチ調製、混合及び押し出しにより開製した。夫々 35.77% モンタナ滑石、16.06% Al₂O₃ (2ミクロン平均粒径) 及び 48.17% カオリンを含んでいた。物体 A のカオリンは積層粘土 (G.K. Hydrite MP) で、物体 B のカオリンは板状粘土 (Kaopaque 30) であつた。良好な配向を行わせるため、2 in 周×1/8 in 厚さの薄いリボンを押し出した。次にそれらリボンを横状にし、その厚みを横切る膨張を一層正確に測定するため全厚さ 2 in 追増大させた。1415 °C 焼成後、次のデータが記録された。

表 1
OTE ($10^{-7}\text{in/in}/^{\circ}\text{C}, 25\text{~}1000^{\circ}\text{C}$)

	軸方向	横方向
A	16.3	9.1
B	9.2	15.0

予想される如く、積層体及び板状粒子の両方共リボンの平面内でそれ自身かなりよく配列していた。しかし生の物体の粘土 * 軸の配向が異なるため、コーディエライト結晶は焼成物体では異った状態に配向する。物体 A ではコーディエライトの低膨張方向はリボンを横切る方向であるのに對し物体 B ではそれはリボン面中に存在している。この配向は、上記表 1 中に明らかに示されている。表中低膨張方向の膨張は、高膨張方向の膨張より少くとも 40% 小さい。

配向は、強度比データーでも明確に規定できる。詰めた粉末 (無作用的物体) としての両方の組成物は、0.64 - 0.68 の I - 比をもつていた。しかし押し出して積み重ねた時、I - 比は表 2 に示

す如くであつた。

表 2
配向結晶に対する強度比

	軸方向	横方向
A	0.77	0.43
B	0.57	0.74

之は、粘土質層体が物体Aのリボンの平面に配向され、軸方向に無作為的なもの（無作為的な之等の物体組成物は0.64～0.68であつた）より焼成物体中に残るコーディエライト。軸の強度は低いことを示している。之に対し物体Bは、板状粘土の配向により、リボンの平面中のコーディエライト。軸の強度が、無作為的なものより大きさを示していた。

実施例2

アニソトロピック成形の効果は、二つの同様な組成物を二つの異つたやり方で成形してそのアニソトロピーを比較することにより見ることができる。実施例1からの物体Aを、同じ組成であるか

37

表 4
無作為的配向とそれより高度の配向のI-比

物体	測定方向	I-比
A	軸	0.77
	横	0.46
A-1	三つの互に直角な方向	{ 0.68 0.65 0.67

組成Aの充填粉末（無作為配向）のI-比は、0.64～0.68であつた。之は、等方的圧縮物体A-1の結果0.65～0.68と一致している。

物体Aの配向は、先駆粘土の積層品種により、リボンの平面内でコーディエライトは軸が「無作為的配向より高度」に配向したものになつてゐる。

特開 昭50- 75611(1)
焼成前に等方的に圧縮した物体A-1と比較した。

表 3

OTE (10^{-7} in./in./°C, 25～1000°C)

物体	横	軸	縦
A(押出し)	9.1	16.3	14.2
A-1(等方的)	12.6	12.4	11.6

等方的圧縮は、セラミックベッヂの粘土を無作為的配向のままに残すことが分る。従つてコーディエライト結晶も無作為的配向状態にあり、あらゆる方向の膨張が3結晶相の平均膨張に近似しているはずである。実験誤差内で上記データは之の結論を裏付けている。等方的圧縮物体は、結晶の無作為的配向の標準物として有用である。その物体のI-比は、無作為的配向物体に特徴的なものである。無作為的物体のI-比とはかなり異つた一つの試料のI-比は、その試料の配向の定量的証明であるということになる。例えば、物体AとA-1を正確で注意深く分析した。表4は予想された結果を示している。

38

実施例3

積層粘土と板状粒子粘度の両方を用いたいくつかの好ましい組成物を次に示す。膨脹も、従来技術と比較するため種々の温度範囲に亘つて示す。従来技術での研究が多く報されているが、膨脹温度範囲に対する言及はなされていない。

夫々の場合に於て、表5の原料の500gペツチをマラー(muller)で混合した。27%～30%の水を1時間の混合時間に亘つて添加した。

組成物を第1図に示す如き一体的蜂巣状物体へ押し出した。25tピストン型プレスを、1in.径の一体的物体を形成するのに用いた。押し出しダイスは、0.100 in × 0.100 inの形態中0.200 in 深さに切つた0.10 in の溝をもつていた。4000 psiの平均押出圧力が保持された。（用いられたダイス物体は、本出願に譲渡された1971年11月9日出願米国特許出願Serial No 196,986に詳述されている）。

次に材料を炉で乾燥し、3 in の長さに乾式切断にかけた。乾燥収縮は4.5%～5.0%であつた。

試料 **B** と **A** は、1415°Cへ12時間焼成したのに対し、**D** は 1400°Cへ6½時間焼成した。

表 5 組成(重量%)

	D	E	F
ハイドライ特(Hydrite)MP	40.0%	46.4%	-
Kaopaque 10	-	-	21.7%
MP 50-35 モンタナ滑石	38.0	-	-
MP 96-28 モンタナ滑石	-	18.6	-
MP 98-25 モンタナ滑石	-	-	39.2
スーパーシル(-200M)	-	-	10.0
MP 99-54 セルクロン	-	17.6	-
アルコア・ヒドラル 705 Al ₂ O ₃	22.0	-	-
アルコア・ヒドラル 710 Al ₂ O ₃	-	14.3	17.8
アルコア A-2 (-325M) Al ₂ O ₃	-	3.1	11.2
メチルセルロース	3.0	4.5	4.5
ジグリコールステアレート	0.5	0.5	0.5
水	28.0	27.5	29.0

41

物体 **D** 及び物体 **E** では積層粘土が用いられたが、膨脹と I - 比は軸方向の口輪の配向を示していることに注意すること重要である。既に前に述べた如く、之は粘土バッチの処理によるものである。この場合長い混合時間、押し出し圧力、小さな直径と種々の他の定量されていない条件により、積層粘土が処理中層分離を起している。しかし板状粒子粘土物体 **A** と上で考えた物体 **D** の I - 比を比較してみると分るよう完全な所迄行つていない。I - 比は夫々 0.45 - 0.48 及び 0.58 である。物体 **D** は、無作為的配向よりほんのわずかしか高度の配向を示していないが、物体 **A** は極めて配向している。処理時間の増加及び処理工程の変更は、積層粘土を充分板状粒子へ破碎するのに充分なものとし、上記組成 **A** と **D** の間の配向の差を無視できるようにすることができる。

固体物体の熱衝撃と熱膨脹との間に直接的相関関係があることは当分野では知られている。蜂巣状セラミックに対する同様な関係が、組成 **D** と **A** を用いた実験で見出されている。

特開 昭50-75611(12)
分析組成(標準化(normalized))

	D	E	F
SiO ₂	49.3	50.4	49.6
Al ₂ O ₃	35.2	35.6	35.9
MgO	15.5	14.1	14.5

表 6 軸方向 DTE (10⁻⁷ in/in/°C, 25° - 1000°C)

温度範囲	D	E	F
25° ~ 100°迄	H 5.33×10	H 18.00	H 8.67
200	H 2.57	H 2.29	H 6.29
300	0.91	0.55	H 4.57
400	3.07	2.80	H 2.80
500	4.95	4.73	H 1.16
600	6.52	6.52	0.435
800	9.55	9.35	3.42
1000	11.9	10.6	5.6
I-比	0.58	0.65	0.45-0.48

42

第6図は、物体 **B** (点3、4、5)と物体 **A** (点1、2)に対する結果を示している。このデータにより高熱膨脹と低耐熱衝撃性との間の明確な直接的関係が明示されている。耐熱衝撃性は、25°Cから破裂温度迄急激に上昇させ、25°C迄急激に冷却するサイクルを試料に150サイクル加えた時その試料の半分が割れた破裂温度として定義されている。破裂温度が高くなる程、相対的に耐熱衝撃性が大きくなる。

実施例4

Na₂O、K₂O 及び CaO 不純物は、コーディエライト焼成セラミックの膨脹を増大する。

実施例3に記載の如く、化学量論的コーディエライトに近い範囲内の五つの組成に対し試料を調し焼成した。不純物濃度を、表8に示す如く変えた。

表 7 試料 D、H、I、J 及び K のパッチ組成

原 料	D	H	I	J	K
ハイドライト MP 粘土	40	39.55	32.0	37.65	35.8
MP 50-35 滑石	38	38	38.0	39.7	37.8
アルコア・ヒドラル 705 アルミナ	22	22.1	17.6	12.1	23.0
試薬級 CaO_3	-	0.359	-	-	0.329
ハリス・マイニング (Harris Mining)	-	-	8.0	-	-
スパークス (Sparks) 粘土					
アルコア A-2,-325M Al_2O_3	-	-	4.4	7.85	-
B-1000 ネフェリン・ サイエイト	-	-	-	2.70	2.56
マピコ・レッド (Mapico Red) 516 M Fe_2O_3	-	-	-	-	0.61
メチルセルロース	3	3	3	3	3
ジグリコールステアレート	.5	.5	.5	.5	.5

45

れている。特に化学量論的コーディエライトでは、 MgO の 25% の置換を、等モル数 (formula weight) の NiO (鹽化物、硫酸塩、炭酸塩等々の形で) で行うことができる。同様に CaO は MgO の 15% と置換してもよく、 FeO は MgO の 40% と、 MnO は MgO の 8% とそして TiO_2 は MgO の 15% と置換してもよい。

実施例 5

第 1 図に示す如き孔のマトリックスをもつ押し出し蜂巣状物体は、各薄いウエーブの材料内で配向したコーディエライト結晶子のアニソトピークな挙動を示すが、軸 (axial) 及び継 (radial) 方向の OTB は、共に同じ化学量論的非中空コーディエライト物体の平均 OTB より低く減少している。蜂巣状の幾何学的形態は、非常に薄いウエーブの内部膨脹を可能にし、且つウエーブが典型的には 10 ミルの厚さであるのに對し孔の両側間は 100 ミルあるので、ウエーブを横切る高膨脹方向は、全物体を通る継方向の膨脹に対し、低膨脹方向のわずか 1% の大きさの寄与しかない。

表 8 不純物濃度と膨脹係数

試 料 番 号	25° - 1000°C 軸方向 熱膨脹係数 in/in/°C	Na_2O 重量%	K_2O 重量%	CaO 重量%
D	12.0	.18	.07	.10
H	15.6	.20	.074	.21
I	17.1	.19	.16	.032
J	16.8	.47	.22	.04
K	19.6	.49	.20	.20

基準組成 D の膨脹に関連して、 Na_2O 、 K_2O 及び / 又は CaO の添加は、OTB の一般的な増加を起す。従つて非常に純粋な原料の使用は、物体中で粘土が配向していてもいなくても、特定の組成に対する OTB を低下させる結果になるであろう。

しかし、熱膨脹をひどく増大することなく、コーディエライト中のマグネシアの代りに種々の酸化物を用いることができる注目すべきである。 Mg^{+2} の代りに普通置換する陽イオンは、当分野では知られており、本発明でも成功裡に置換さ

46

一体的蜂巣状試料を、実施例 3 の組成 A をもつパッチから押出した。一つの試料は、その軸に直角に (四角な孔を斜めに通る) プラチック状態にある間に非中空棒に圧縮し、マトリックスの比較に用いた。焼成体の膨脹を、軸方向継方向及び横 (transverse) 方向に測定した。

特開 昭50- 75611(14)

一体的蜂巣状物は、縱方向の高膨脹結晶軸の効果を減ずるので、配向した低膨脹結晶軸の利点を享受する幾何学的形態を有することが分る。之は圧しつぶした物体の横方向膨脹と、蜂巣状物の縱方向膨脹とを比較することによって分る。上の圧縮物の縱方向のOTBは、圧縮物の平面内にあるが押し出し方向とは直角の方向で測定される。

I - 比は明らかにOTBに対する適切な関係をもつてコーディエライトが配向されていることを示している。T組成の充填した粉末は、どの方向に対しても $0.61 - 0.67$ のI - 比を与えている。之は非配向微細構造の特性である。同じく蜂巣状物体の軸方向の低いI - 比は、その軸方向にコーディエライトの軸が高度に配向していることを示している。之は $25^\circ - 1000^\circ\text{C}$ に亘る約 $7 \times 10^{-7}/\text{°C}$ のOTBで確認されている。前述の如く、無作為的に配向したコーディエライト物体（等方的プレス又は充填粉末）は、 $25^\circ - 1000^\circ\text{C}$ に亘って $12 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 以上のOTBをもつことが予想される。従つてコーディエライト

表 9 I - 比及びOTB($10^{-7}/\text{°C}, 25^\circ - 1000^\circ\text{C}$)						
	緯	横	OTB	I - 比	OTB	I - 比
物質 (圧縮物)	5.5-8.6	0.44-0.48	16.9-21.0	0.63-0.68	7.5-10.8	0.51-0.56
物質 (蜂巣状物体)	6.2-7.8	0.45-0.48	ウエードを横切つた測定はせず	10.1-10.8	測定せず	

49

ト結晶は、蜂巣状物体中で明らかに配向している。圧縮物マトリックスのI - 比は、比圧縮物の軸方向のマトリックスのそれと一致している。

圧縮物マトリックスに対し表9に示した実験データを、第5図の如くプロットすると、軸、縦及び横方向のOTBと、之等の方向に対し直角に切断した薄片についてのX線反射により決定したI - 比との見掛けの直線関係を明確に示すことができる。コーディエライトの好ましい配向、従つてOTB、を検出するためのI - 比に対する信頼性は、第5図のグラフで証明される如く明らかに妥当なものである。

実施例 6

コーディエライト結晶の効果的配向は、コーディエライト相が物体のわずか $6.7.5$ 体積%である時でも可能である。板状粒子粘土を用いて実施例3の如く作つた物体Tは、本質的に 41.9% の SiO_2 ,
 48.7% の Al_2O_3 及び 9.4% の MgO からなつていた。 1345°C に焼成した物体中に存在する主たる相は、 67.5% のコーディエライト、 29.2% のムライト

50

及び 3.3% のサファイリン（体積%）であった。上記相をもつ無作為的物体に対する理論的OTBは、計算により $25^\circ - 1000^\circ\text{C}$ の範囲に亘つて $24.5 - 28.0 \times 10^{-7}/\text{°C}$ であった。但し控えめにムライトとサファイリンの膨脹に対し控えめに低い値（夫々 $4.8 - 5.6$ 及び $5.0 - 7.5 \times 10^{-7}/\text{°C}$ ）を用いた。しかし軸方向の実験OTBは、 $25^\circ - 1000^\circ\text{C}$ に亘り $23.5 \times 10^{-7}/\text{°C}$ で、コーディエライトピークに対するI - 比は 0.52 であり、 $0.61 - 0.69$ の無作為範囲よりかなり低かった。之等は、コーディエライト結晶が、かなりの量で他の相が存在する場合でも再現性よく配向し得ることを証明している。更に、配向の効果は、他の相によつて隠されることなく、物体はOTBに關しアニソトロピックのままになつている。

実施例 7

積層粘土を原料として最初に選び（そしてか焼粘土は用いない）、後に適当な処理によつて層分離し、成形で配向させてもよい事を例示するもの

として、物体組成 D の積層粘土をか焼粘土 (Giomax LL) で完全に置換して実験した。原料パッチを完全に混合して同じ条件で予備的に押し出した。各パッチから押し出し、焼成して作つた試料を、熱膨脹係数及び I - 比に対して試験した。物体 M (か焼粘土) は 1.6:4 の OTE と 0.65 の I - 比をもつていた。一方物体 D は 1.0:0 の OTE と 0.48 の I - 比をもつっていた。

か焼粘土は明らかに処理中固分離は行われず、従つて焼成物体中のコーディエライトの配向は示さなかつた。しかし物体 D 中の積層粘土は、可塑性パッチの処理中板状粒子に破碎し、従つて成形焼成された物体中に好ましい配向が存在することを示していた。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は、一体的蜂巣状構造物で、その一端から他端へ伸びる多数の開口孔を形成する薄肉のマトリックスを有する蜂巣状構造物の斜視図である。

第 2 図は、第 1 図の蜂巣状構造物の一つの孔及び、三つの方向 (孔の軸 (axial) 方向、縦 (radial)

53

についての平均熱膨脹係数である。更にウエーブ面のどの方向でも (前の仮定下で) その方向の α 軸と c 軸の寄与の平均値に等しい膨脹を有する。

最後に、六方晶系コーディエライト結晶子の α 軸の全てと ϵ 軸の半分はウエーブ面にあるという仮定から、他の ϵ 軸はウエーブ面に直角であり、ウエーブ面を横切る OTE は $OTE_{(c)}$ 即ち六方晶系の理論的 ϵ 軸 OTE として示されている。

第 3 図は、 α^* 結晶軸が図示の如き方向をもつ生の物品の薄いリボン中の粘土板状粒子の理想化された平面的配向を示す図である。

第 4 図は、本発明の広い範囲 PQRSST 及び本発明の好ましい範囲 UVWXYZ 及び 1 2 3 4 5 を示す $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系の三成分系組成図である。

第 5 図は、異方性焼成コーディエライト物体の特定の方向における熱膨脹係数とその特定の方向の ϵ 軸強度比 (本文中後に定義する) との間の極めて直線的な関係を示すグラフである。

第 6 図は、本発明の焼成セラミック蜂巣状物体における熱衝撃対熱膨脹との間の一観的関係を示

方向及び孔壁に対する横 (transverse) 方向に見られる熱膨脹係数を、全てのコーディエライト結晶子が同じ方向に配向し、 α 軸と c 軸の半分が孔壁の平面内にあるように配向した時の場合として示している図である。二つの仮定が、図示した理想的配向に到達するのに用いられている。一つはコーディエライト結晶子が六方晶系結晶構造をもつという事であり、他は各六方晶系結晶子の一つの ϵ 軸が孔壁中に存在している (α 軸は孔壁中に横わっている必要はないが、六方晶系コーディエライトの α 軸に常に直角でなければならない) という事である。之等の仮定は、コーディエライトの斜方晶系性が低いため、ここに付け加えることにする。

之等の仮定で、第 2 図に示した如き軸及び縦方向の熱膨脹係数 (OTE) は、之等の方向の c 軸及び α 軸の OTE 寄与平均値に等しい。ウエーブ面には等数の α 軸と ϵ 軸が存在するが、軸方向及び縦方向の OTE は $OTE_{(cc)}$ として示されたり、之は六方晶系コーディエライトの理論的 c 軸及び α 軸の OTE

54

すグラフである熱衝撃は、実験的試験に於ける試料の破壊温度で示した数値をとつている。

代理人 浅村皓

外 3 名

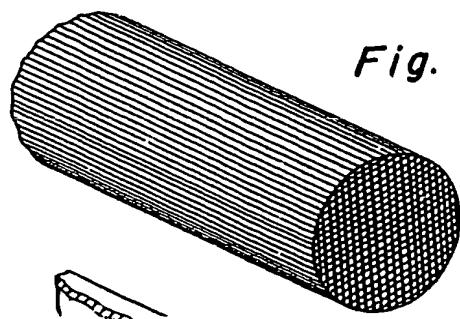


Fig. 1

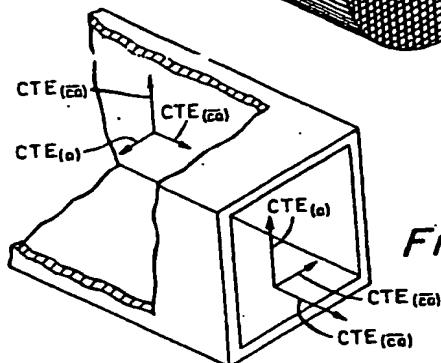


Fig. 2

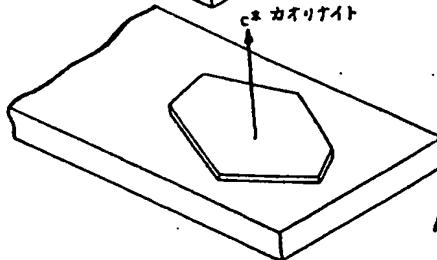


Fig. 3

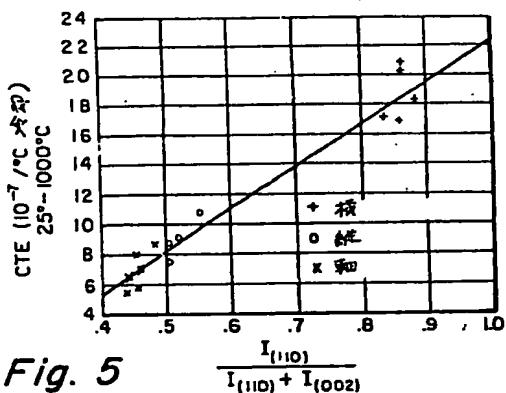


Fig. 5

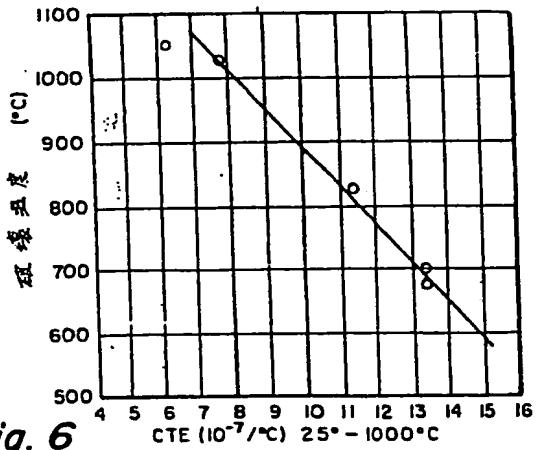


Fig. 6

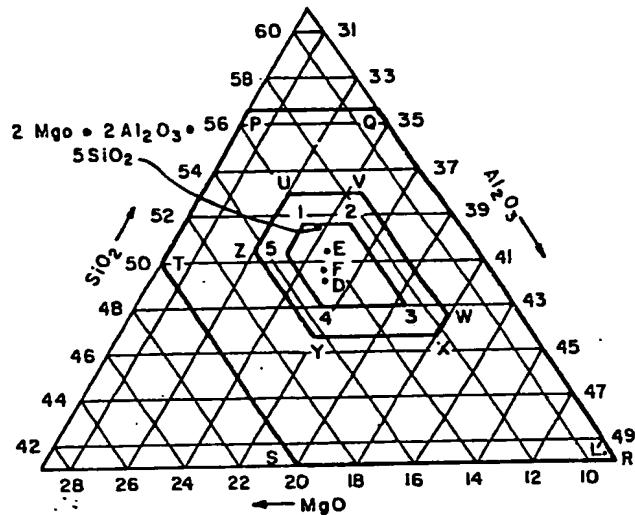


Fig. 4

6. 添付書類の目録

- | | | | |
|----------|----|------------------|-----|
| (1) 原告側本 | 1通 | (4) 安住状及其の証文 | 各1通 |
| (4) 初回書 | 1通 | (4) 被告権利明示狀及其の証文 | 1通 |
| (4) 回函 | 1通 | (4) | 1通 |

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

- (1) 発明者
居所 アメリカ合衆国ニューヨーク州コーニング、
アパートメント 6 マウンテンプロウ
ビリツジ (番地なし)
氏名 ロナルド、マーリン、ルイス

民衆 ピリオド (音楽なし)
ロナルド、マーリン、ルイス



(2) 代理人

- 居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ン グ 3 3 1
電 話 (211)-3 6 5 1 (代 表)
(7204)弁理士 浅 村 雄
同 所
氏 居 所 名 (6926)弁理士 寺 崎 孝 一
同 所
氏 居 所 名 (6772)弁理士 西 立 人
同 所

